

10 SEP 2004

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/080245 A1(51) 国際特許分類: B01J 35/04, F01N  
3/02, 3/28, B01D 53/56, 39/14, 39/20

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/01504

(22) 国際出願日: 2003 年 2 月 13 日 (13.02.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-88036 2002 年 3 月 27 日 (27.03.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本  
碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒  
467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 56 号 Aichi  
(JP).

(72) 発明者: および

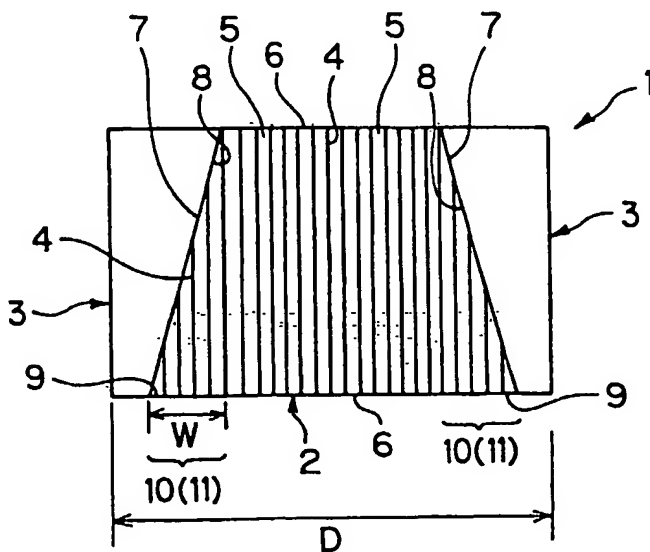
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 市川 結輝人

(ICHIKAWA, Yukihito) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名  
古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 56 号 日本碍子株式会社内  
Aichi (JP).(74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-  
0053 東京都 台東区 浅草橋 3 丁目 20 番 18 号 第 3 菊星タ  
ワービル 3 階 Tokyo (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

[続葉有])

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURAL BODY, METHOD OF MANUFACTURING THE STRUCTURAL BODY, AND CAT-  
ALYST BODY USING THE STRUCTURAL BODY

(54) 発明の名称: ハニカム構造体及びその製造方法、並びにそれを使用した触媒体



(57) Abstract: A honeycomb structural body (1), comprising a cell structural part (2) having a plurality of cells (6) partitioned by partition walls (4) in a honeycomb shape to form flow passages allowing fluid to flow therein and outer walls (3) disposed on the outer peripheral surfaces (7) of the cell structural part (2), characterized in that an outermost peripheral cells (9) of the cell structural part (2) and a specified quantity of cells positioned on the inside of the outermost peripheral cell among the cells (6) are sealed by the inner peripheral surfaces of the outer walls (3) at the axial end parts and/or intermediate parts of at least either thereof to form shielded cells (11), whereby a temperature rising time for the cell structural part (2) after the start of the operation can be shortened, and a catalytic activity can be increased in a short time when a catalyst is carried on the structural body.

(57) 要約: 本発明のハニカム構造体は、隔壁 4 によってハニカム形状に仕切られた、流体を流す流路となる複数のセル 6 からなるセル構造部 2 と、セル構造部 2 の外周面 7 上に配設された外壁 3 とを有するハニカム構造体 1 であって、

セル 6 のうち、セル構造部 2 の最外周セル 9 及びそれから内部方向に位置する所定数のセルが、その少なくとも一方の中心軸方向の端部及び／又は中間部で、外壁 3 の内周面によって封止されて、遮蔽セル 11 を構成してなることを特徴とし、運転開始からのセル構造部 2 の温度上昇時間が短くなり、触媒を担持したときに短時間で触媒活性を高くすることができるものである。

WO 03/080245 A1



GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI  
特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

## ハニカム構造体及びその製造方法、並びにそれを使用した触媒体

## 技術分野

本発明は、ハニカム構造体及びその製造方法、並びにそれを使用した触媒体に関する。更に詳しくは、ハニカム構造体最外側（セル構造部の外周面上）に外壁が配設されたハニカム構造体において、運転開始からのセル構造部の温度上昇が短時間になり、触媒を担持したときに短時間で触媒活性を高くすることができるハニカム構造体及びその製造方法、並びにそれを使用した触媒体に関する。

## 背景技術

近年、年々強化される自動車排ガス規制に対応すべく、自動車排ガス中に含まれる窒素酸化物、硫黄酸化物、塩化水素、炭化水素及び一酸化炭素等を除去するため、触媒を担持したハニカム構造体（触媒体）が使用されている。ハニカム構造体の隔壁に担持された触媒によって、自動車排ガス中に含まれる上記有害物質を吸着、分解し、自動車排ガスを浄化するものである。

上記触媒を担持したハニカム構造体（触媒体）において使用される触媒は通常高温領域において触媒活性が高くなるため、自動車の運転開始からハニカム構造体の温度が上昇するまでの間は、触媒活性の低い状態で運転され、浄化不十分な排ガスが排出されることになる。そのため、ハニカム構造体の低温での運転をできるだけ短時間にする必要がある。その方法の一つとして、ハニカム構造体の熱容量を小さくして、自動車の運転開始から短時間でハニカム構造体の温度を上昇させようとするものがある。ハニカム構造体の熱容量を小さくするには、ハニカム構造体の幾何学的表面積を変更することなく、軽量化すること（低嵩密度化）が必要であり、そのため、セルの隔壁の厚さを薄くしたり、気孔率を高くしたりする方法がある。しかし、セルの隔壁の薄壁化や気孔率の増加による低嵩密度化は、ハニカム構造体の機械的強度低下の原因となっていた。また、トラックなどの大型自動車から排出される大流量の排ガスを浄化するための触媒体もまた大容積が必要となり、圧力損失を低下させるために大断面の触媒用担体であるハニカ

ム構造体が必要とされている。特開平 3-275309 号公報でも示されている通り、押出成形時においてハニカム構造体の外周部におけるセル隔壁が、ハニカム構造体の自重に耐えきれず変形してしまうという問題があった。

この機械的強度低下を防止するために、ハニカム構造体を成形から焼成後に、その外周部の隔壁変形領域を加工除去し、その外周面をセラミックセメントコートによる外壁で覆う（外殻層を形成する）ことが提案されている（特開平 5-269388 号公報）。しかし、この方法では、ハニカム構造体の機械的強度を向上させることはできるが、外壁の熱容量が大きくなり、ハニカム構造体内部（セル構造部）の熱が外壁側に逃げる（広がる）ため、運転開始時のハニカム構造体の温度上昇速度が低下し、担持した触媒の触媒活性が短時間では高くなり難いという問題があった。また、実開昭 63-144836 号公報で示されている通り、一体で押し出されたハニカム構造体の外周面に被覆層を設けて、ハニカム構造体の外径精度を向上させようとする提案がされている。隔壁が薄壁化することでハニカム構造体の機械的強度が低下するが、キャニング面圧に耐えきれないほどに機械的強度が低下する場合には、キャニング面圧の方を低減させてやるために、ハニカム構造体の外径精度を向上させてキャニング時のクリアランス範囲を適正化させる方法がとられる。しかしながら、このような一体で製造されたハニカム構造体の外周面に被覆層を設ける手段では、ハニカム構造体の耐キャニング性を向上させることはできるが、外壁の熱容量が大きくなり、ハニカム構造体内部（セル構造部）の熱が外壁側に逃げる（広がる）という前述のセラミックセメント外周コートハニカム構造体と同じ問題が生じる。

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、例えばハニカム構造体が一体で成形された後にその外周領域を加工除去されており、ハニカム構造体最外側（セル構造部の外周面上）にセラミックセメント等による外壁が配設されたハニカム構造体において、運転開始からのセル構造部の温度上昇時間が短くなり、触媒を担持したときに短時間で触媒活性を高くすることができるハニカム構造体、そのハニカム構造体を効率的に製造することができる製造方法、及びそのハニカム構造体に触媒を担持した触媒体を提供することを目的とする。本発明は、ハニカム構造体が一体で成形された後にその外周領域を加工除去し、セラミックセメン

ト等によるコートで外壁を新たに形成する必要があるハニカム構造体において特に効果を発揮するものであり、薄壁隔壁であるハニカム構造体あるいは大断面積のハニカム構造体に特に有効である。例えば、乗用車の排気ガス浄化用触媒体に用いられているφ100mm前後のコーゼライト質ハニカム構造体では、隔壁厚さが6mil(0.152mm)以下に薄壁化されたものが最近、実用化されてきており、3mil(0.076mm)以下において本発明は特に有効である。また、大型ディーゼル車の排気ガス浄化用触媒体あるいはフィルタに用いられているおよそφ130mm以上になる大断面を有するコーゼライト質ハニカム構造体の実用化されており、隔壁厚さは通常6mil以上のものが一般的に用いられているが、このようなハニカム構造体にも本発明は有効であり、また、特に6mil以下の隔壁厚さのハニカム構造体において本発明は一層有効となる。セル密度については、触媒体用ハニカム構造体では300~1200cpsi(セル个数/平方インチ)が、また、フィルタ用ハニカム構造体では100~300cpsiが一般的に使われているが、これらに限定される訳ではない。更に、外壁形成手段は従来技術にみられるような方法のみに限定される訳ではなく、溶射などの方法でもよい。

#### 発明の開示

上記目的を達成するため、本発明によって以下のハニカム構造体及びその製造方法、並びにそれを使用した触媒体が提供される。

[1] 隔壁によってハニカム形状に仕切られた、流体を流す流路となる複数のセルからなるセル構造部と、前記セル構造部の外周面上に配設された外壁とを有するハニカム構造体であって、前記セルのうち、前記セル構造部の最外周に位置する最外周セル及びそれから内部方向に位置する所定数のセル(外周セル)が、その少なくとも一方の中心軸方向の端部及び/又は中間部で、前記外壁の内周面によって封止されて、前記流体を流さない遮蔽セルを構成してなることを特徴とするハニカム構造体。

[2] 前記遮蔽セルの、前記ハニカム構造体の径方向の厚みが、前記ハニカム構造体の外径の10%以下である[1]に記載のハニカム構造体。

[3] 前記セル構造部及び外壁が、セラミック材料から構成されてなる[1]又は[2]に記載のハニカム構造体。

[4] 前記セル構造部及び外壁が金属材料から構成されてなる[1]～[3]のいずれかに記載のハニカム構造体。

[5] 前記セル構造部が吸着機能又は触媒機能を有する材料を含有してなる[1]又は[2]に記載のハニカム構造体。

[6] 前記外壁が耐熱性材料から構成されてなる[1]～[5]のいずれかに記載のハニカム構造体。

[7] 前記セルの中心軸方向両端部が交互に目封じされ、フィルタとして使用される[1]～[6]のいずれかに記載のハニカム構造体。

[8] [1]～[7]のいずれかに記載のハニカム構造体の、前記セル内及び／又は前記隔壁内部に触媒を担持してなることを特徴とする触媒体。

[9] 前記触媒が、自動車排ガスを浄化する機能を有する[8]に記載の触媒体。

[10] 押出成形により、隔壁によってハニカム形状に仕切られた、流体を流させる流路となる複数のセルからなる円筒状のセル構造部を作製し、前記セル構造部を乾燥及び焼成する工程で、前記セル構造部の中心軸方向両端部のそれぞれの収縮率を異ならせることにより前記セル構造部を円錐台状にし、前記セル構造部の円錐台状の外周面を円筒状に加工し、円筒状に加工された外周面上に外壁を配設することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

[11] 押出成形により、隔壁によってハニカム形状に仕切られた、流体を流させる流路となる複数のセルからなる円筒状のセル構造部を作製し、前記セル構造部を乾燥及び焼成した後に、前記セル構造部の外周面を円錐台状に加工し、円錐台状に加工された外周面上に外壁を配設することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

[12] 押出成形により、隔壁によってハニカム形状に仕切られた、流体を流させる流路となる複数のセルからなるセル構造部を作製し、前記セル構造部を乾燥及び焼成した後に、前記セル構造部の外周面を、前記セル構造部の中心軸方向に対して傾斜する円筒状に加工し、傾斜する円筒状に加工された外周面上に外壁

を配設することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

[13] 押出成形により、隔壁によってハニカム形状に仕切られた、流体を流させる流路となる複数のセルからなるセル構造部を作製し、前記セル構造部を乾燥及び焼成した後に、前記セル構造部の外周面を、凹凸が形成されるように加工し、凹凸が形成されるように加工された外周面上に外壁を配設することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

[14] 押出成形により、隔壁によってハニカム形状に仕切られた、流体を流させる流路となる複数のセルからなる軸の湾曲したセル構造部を作製し、前記セル構造部を乾燥及び焼成した後に、前記セル構造部の外周面を円筒状に加工し、円筒状に加工された外周面上に外壁を配設することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の一の実施の形態における、ハニカム構造体を中心軸を含む平面で切断した断面図である。

図2は、本発明の他の実施の形態における、ハニカム構造体を中心軸を含む平面で切断した断面図である。

図3は、本発明の他の実施の形態における、ハニカム構造体を中心軸を含む平面で切断した断面図である。

図4は、本発明の他の実施の形態における、ハニカム構造体を中心軸を含む平面で切断した断面図である。

図5は、本発明の他の実施の形態における、ハニカム構造体を中心軸を含む平面で切断した断面図である。

図6は、本発明のハニカム構造体を中心軸を含む平面で切断した断面図であり、図6(a)はセルの配列を示し、図6(b)は遮蔽セルの領域と貫通セルの領域を示す。

図7は、本発明のハニカム構造体にガスが流れたときの、ハニカム構造体内部の温度分布を示すグラフであり、図7(a)は高温ガスが流れたときの温度分布、図7(b)は低温ガスが流れたときの温度分布を示す。

図 8 は、本発明の他の実施の形態を示す説明図であり、図 8 (a) は押出成形工程、図 8 (b) は乾燥、焼成工程、図 8 (c) は外周加工工程、図 8 (d) は外壁作製工程を示す。

図 9 は、本発明の他の実施の形態を示す説明図であり、図 9 (a) は押出成形工程、図 9 (b) は乾燥工程、図 9 (c) は焼成工程、図 9 (d) は外周加工工程、図 9 (e) は外壁作製工程を示す。

図 10 は、本発明の他の実施の形態を示す説明図であり、図 10 (a) は押出成形工程、図 10 (b) は乾燥、焼成工程、図 10 (c) は外周加工工程、図 10 (d) は外壁作製工程を示す。

図 11 は、本発明のハニカム構造体を模式的に示した、中心軸を含む平面で切断した断面図であり、図 11 (a) はガス流れ前、図 11 (b) はガス流れ時、図 11 (c) はガス流れ時の熱膨張の様子を示す。

図 12 は、本発明のハニカム構造体を模式的に示した、中心軸に直交する平面で切断した断面図であり、図 12 (a) はガス流れ時、図 12 (b) はガス流れ時の熱膨張の様子を示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下本発明の実施の形態を図面を参照しながら具体的に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

図 1 は、本発明の一の実施の形態における、ハニカム構造体を中心軸を含む平面で切断した断面図である。図 1 において、ハニカム構造体 1 は、円錐台状のセル構造部 2 と、セル構造部 2 の外周面 7 (円錐台の側面に相当) 上に配設された外壁 3 とから構成されている。外壁 3 の外周は円筒状に形成されており、外壁 3 の内周面 8 は、セル構造部 2 の外周面 7 に沿った面である。セル構造部 2 は、隔壁 4 によってハニカム形状に仕切られており、流体を流させる流路 5 を有し平行に並ぶ多数のセル 6 から構成されている。セル構造部 2 の円錐台状の外周面 7 (円錐台の側面に相当) は、平行に並ぶ多数のセルから構成される円筒状のセル構



造体の外周セル（最外周に位置する最外周セル 9 及びそれから内部方向に位置する所定数のセル 6）10 に相当する部分をテーパ状（円錐台状）に切断（切削）加工したときに形成されるテーパ状（円錐台状）の加工面に相当する構造であり、各セルが中心軸方向に対して斜めに切断されたときの切断面（端面）が、円錐台の側面に沿って整列するように形成されている。外周面 7 を構成する各セルの端面は、外壁 3 の内周面 8 によって封止されている。これにより、セル構造部 2 の外周セル（最外周に位置する最外周セル 9 及びそれから内部方向に位置する所定数のセル 6）10 が流体を流させない遮蔽セル 11 となる。ここで、中心軸とは、セル構造部の断面中心（図心）を通る軸をいう。

上述のように、本実施の形態におけるハニカム構造体 1 は、セル構造体 2 の外周セル 10 を遮蔽セル 11 とし、セル構造体 2 の外周面 7 に外壁 3 を配設したため、遮蔽セル 11 が断熱層となり、セル構造体 2 の外周セル 10 より径方向内側のセル（貫通セル）の熱が外壁 4 に伝達され難くなる。これにより、貫通セルを加熱したときに熱が外壁 3 側に逃げ難くなるため、短時間で温度上昇させることができ、触媒を担持したときに、触媒活性を短時間で高めることができる。特に、ディーゼル排ガス浄化用の薄壁大型ハニカム構造体として好適に使用することができる。ここで、ハニカム構造体 1 の中心軸に垂直な断面形状としては、円形だけではなく、楕円や長円、異形でもよい。セル構造部 2 についても同様である。円筒状とは円形だけではなくこれらの違った断面形状も全て包含していることを意味している。流路 5 の断面形状も三角形、四角形、六角形、円形等いずれでもよく特に限定はされない。また、遮蔽セル 11 はハニカム構造体 1 の全周、全長にわたって存在していることが好ましいが、部分的に存在していることでもよい。更には、遮蔽セル 11 の領域がある程度幅があり、数セル存在していることが好ましいが、1 セルでも存在していることでもよい。

本実施の形態において、遮蔽セル 11（外周セル 10）のハニカム構造体 1 の径方向の厚み  $W$  が、ハニカム構造体の外径  $D$  の 10% 以下であることが好ましい。10% を超えると、遮蔽セル 11 の断熱効果が大きくなるため、セル構造部 2 の遮蔽セル 11 より内側のセル（貫通セル）が急激な温度変化をした場合でも、遮蔽セル 11 の温度変化が非常に小さくなることがある。そのため、貫通セルと

遮蔽セルとの温度差が大きくなり、それに伴い熱膨張量に大きな差が生じることにより、ハニカム構造体 1 の中心軸方向及び径方向において、貫通セルと遮蔽セルとの間に大きな引張応力が発生し、ハニカム構造体 1 にクラックが発生することがある。また、遮蔽セル 1 1 の厚み  $W$  が大きくなり過ぎると、ハニカム構造体 1 をガスが流れるときの圧力損失も大きくなることがある。ここで、外径  $D$  とは、ハニカム構造体外周長さを円の外周長さ（＝直径×円周率）とみなして計算されたときの直径である。ハニカム構造体が円形断面の場合には、外径  $D$  は円の直径であり、楕円断面の場合には、楕円外形輪郭長さを円の外周長さとみなした場合の円の直径である。

例えば、図 1 1 (a) に示すように、ハニカム構造体 1 の一方の端部から高温ガス  $HG$  が流入した場合、高温ガス  $HG$  は遮蔽セル 1 1 の内周部に位置する貫通セル 1 3 を通って他方の端部から排出される。このとき、図 1 1 (b) に示すように、貫通セル 1 3 は高温ガス  $HG$  により加熱され、高温領域  $HA$  となり、貫通セル 1 3 の外周に位置する遮蔽セル 1 1 は排ガスが流れず、更に温度が伝達され難いため、相対的に低温領域  $LA$  となり、遮蔽セル 1 1 の更に外周に位置する外壁 3 も低温領域  $LA$  となる。そして、遮蔽セル 1 1 のハニカム構造体 1 の径方向の厚み  $W$  が、ハニカム構造体の外形  $D$  の 10 % を超えると、貫通セル 1 3 の温度と遮蔽セル 1 1 の温度との差が大きくなり、そのため、図 1 1 (c) に示すように、貫通セル 1 3 の  $EX1$  で示す方向の熱膨張量が、遮蔽セル 1 1 の  $EX2$  で示す方向の熱膨張量と比較して大きなものとなる。それによって、遮蔽セル 1 1 に作用する、 $F1$  で示す中心軸方向の引張応力が大きくなり、クラックが発生することがある。

また、図 1 2 (a) に示すように、ハニカム構造体 1 を軸方向に垂直な平面で切断した断面において検討すると、高温ガス  $HG$ （図示せず）が流れる貫通セル 1 3 が高温領域となり、貫通セル 1 3 の外周に位置する遮蔽セル 1 1 は排ガスが流れず、更に温度が伝達され難いため、相対的に低温領域となり、遮蔽セル 1 1 の更に外周に位置する外壁 3 も低温領域となる。そして、遮蔽セル 1 1 のハニカム構造体 1 の径方向の厚み  $W$  が、ハニカム構造体の外形  $D$  の 10 % を超えると、貫通セル 1 3 の温度と遮蔽セル 1 1 の温度との差が大きくなり、そのため、図 1

2 (b) に示すように、貫通セル 13 の EX3 で示す方向の熱膨張量が、遮蔽セル 11 の EX4 で示す方向の熱膨張量と比較して大きなものとなる。それによって、遮蔽セル 11 に作用する、F2 で示すハニカム構造体 1 の外周面円周方向の引張応力が大きくなり、クラックが発生することがある。

遮蔽セル 11 の厚み W は、ハニカム構造体 1 内部の温度分布等により、部位によって変化させてもよい。また、遮蔽セル 11 において封止される流路長さは、3 ~ 15 mm 程度あることがガスの流れを止める観点から好ましい。もちろん、これ以下あるいはこれ以上の長さであってもガスの流れが止まればよく、ガスの流れが完全に止まらなくても本発明の効果が発現できるのであればよい。

また、ハニカム構造体の外周部に遮蔽セルを設けると、外周部に触媒が担持され難くなるが、自動車排ガス等の排気管内では、もともと外周領域は排ガスが流れ難く、ハニカム構造体の径方向中央部に比べて径方向外側（外周部）は触媒が有効に活用されない傾向にあるため、外周部に遮蔽セルを設けることにより、触媒の有効活用可能な領域に重点的に触媒を担持することができるようになる。このことは特開昭 61-97037 号公報において既に提案されているが、この従来技術においては、遮蔽セルを形成する手段として、わざわざ一体で成形、焼成されたハニカム構造体の外周部においてセル流路を閉塞するために閉塞部材を設けている。本発明では、あえてこのような閉塞部材による閉塞手段は採用せず、必然的に外周セメントコートにより遮蔽セルが形成できるようにしたものである。これにより、閉塞部材を使う工程の手間と部材材料を省くことができ安価に遮蔽セルを形成することが可能となる。

セル構造部 2 及び外壁 3 の材料としては、セラミック材料や金属材料を好適に使用することができる。セラミック材料としては、コージェライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、チタニア、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム及び炭化珪素、ケイ酸カルシウム、燐酸ジルコニウム又は燐酸ジルコニル、セリア、イットリア並びにマグネシアからなる群から選ばれる少なくとも一種、又はそれらの複合物が挙げられる。また、耐熱性金属あるいは活性炭、シリカゲル及びゼオライトからなる群から選ばれる少なくとも一種を含む吸着材料も挙げられる。更に外壁の主要な材料とし

ては、耐熱性を有する材料が好ましく、コーゼライトからなる主結晶相を有し、このコーゼライトが粒子状で存在するセラミックやコーゼライト及び／又はセラミックファイバーとそれらの間に存在する非晶質酸化物マトリックス（例えば、コロイダルシリカ又はコロイダルアルミナで形成されたマトリックス）とからなるセラミック等が挙げられる。また、耐熱性を更に付与する目的でSiC粒子などの耐熱性の高い材料を含有させることもできる。このように数種の材料を組み合わせたセメント材が利用できる。また、前記セル構造部の材料に活性炭、シリカゲル、ゼオライト等の吸着機能、触媒機能を有する材料を含有させてもよい。セル構造部の材料として、金属材料は熱伝導性が高く、外壁3への熱の逃げが大きいため、本実施の形態による、熱を逃がさず短時間でセル構造部2の内周セルの温度を高くするという効果が現れる。また、吸着材料の場合においては、排ガス成分を吸着・脱離する機能を十分発揮するためにセル構造部を断熱し排ガス温度に対するセル構造部の応答性を良くするという効果が現れる。

セル構造部2の中心軸方向両端部を交互に目封じしてもよい。両端部を交互に目封じすることにより、セルの孔（流路）を素通りする流体がなくなり、全ての流体がセルの隔壁を流れるため、フィルタとして好適に使用することができる。フィルタとして使用する場合、セル構造部2の隔壁4は多孔質材料である必要があるが、上述のセラミック材料を好適に使用することができる。

図2は、本発明の他の実施の形態における、ハニカム構造体を中心軸を含む平面で切断した断面図である。図2に示すハニカム構造体1を構成するセル構造部2は、外形が、円筒の両端部を中心軸方向に対して斜めに、かつ両端面が平行になるように切断した形状であり、セル6及びセル構造部2の中心軸が両端面に略直交している。セル構造部2の外周面7上には外壁3が配設されている。外壁3の外周は円筒状に形成されており、外壁3の内周面8は、セル構造体2の外周面7に沿った面である。セル構造部2の外周面7は、図1の場合と同様に外周セル（最外周に位置する最外周セル及びそれから内部方向に位置する所定数のセル）10の端面により形成されており、外周面7を構成する各セルの端面は、外壁3の内周面8によって封止されている。これにより、セル構造部2の外周セル10が流体を流させない遮蔽セル11となる。

図 3 は、本発明の他の実施の形態における、ハニカム構造体を中心軸を含む平面で切断した断面図である。図 3 に示すハニカム構造体 1 を構成するセル構造部 2 は、複数のセルからなる円筒状のセル構造体を、中心軸方向に対して蛇行するように側面を切断（切削）加工して側面に凹凸を形成した形状であり、蛇行する（凹凸を形成する）外周面上には外壁 3 が配設されている。外壁 3 の外周は円筒状に形成されており、外壁 3 の内周面 8 は、セル構造体 2 の外周面 7 に沿った面である。セル構造部 2 の外周面 7 は、その多くの部分が外周セル（最外周に位置する最外周セル及びそれから内部方向に位置する所定数のセル） 10 の端面により形成されており、外周面 7 を構成する各セルの端面は、外壁 3 の内周面 8 によって封止されている。これにより、セル構造部 2 の外周セル 10 が流体を流さない遮蔽セル 11 となる。

図 4 は、本発明の他の実施の形態における、ハニカム構造体を中心軸を含む平面で切断した断面図である。図 4 に示すハニカム構造体 1 を構成するセル構造部 2 は、図 1 に示す円錐台状のセル構造部 2 の二つを、セル構造部 2 の下面（円錐台の軸方向端面のうち面積の大きい側）同士を接合させた形状である。図 1 に示すハニカム構造体 1 の場合と同様に、外周面 7 を構成する各セルの端面は、外壁 3 の内周面 8 によって封止されている。これにより、セル構造部 2 の外周セル（最外周に位置する最外周セル及びそれから内部方向に位置する所定数のセル） 10 が流体を流さない遮蔽セル 11 となる。

図 5 は、本発明の他の実施の形態における、ハニカム構造体を中心軸を含む平面で切断した断面図である。図 5 に示すハニカム構造体 1 を構成するセル構造部 2 は、複数のセルからなる円筒状のセル構造体を、中心軸方向両端部から一定長さだけ中心軸方向内側に向かって、径方向最外側から一定長さだけ径方向内側に向かって切断（切削）加工した形状である。つまり、円筒状のセル構造体の中心軸方向中心付近の中心軸方向一定幅において、円筒状のセル構造体の側面にリング状のセル構造部 12 を配置した形状である。そして、セル構造部 2 の外周面 7 には外壁 3 が配設されている。本実施の形態においては、リング状のセル構造部 12 が外周セル 10 に相当し、その中心軸方向両端面が、外壁 3 の内周面によって封止されて、遮蔽セル 11 となる。

上記実施の形態で説明した、本発明のハニカム構造体は、優れた熱的性質を有するが、以下に本発明のハニカム構造体の他の実施の形態について、熱的効果を更に詳細に説明する。図6(a)に示すハニカム構造体1は、円筒状のセル構造部2と、セル構造部2の外周面7上に配設された外壁3とから構成されており、セル構造部2の外周面7にセル6の端面が配置されている。図6(a)に示すように、ハニカム構造体1の外周セル10が遮蔽セル11となるため、図6(b)で模式的に示すように、ガスが流れる貫通セル13の領域とガスが流れない遮蔽セル11の領域が形成される。そして、図7(a)に示したように、ハニカム構造体1を流れるガス温度が急激に上昇した場合、ガスが流れる貫通セル13の領域は高温化したガス流により加熱され、大きく温度上昇するが、ガスが流れない遮蔽セル11の領域では急には加熱されないので温度上昇は少ない。尚、図7(a)において、横軸Hは、ハニカム構造体1の中心軸を含む断面において、中心軸方向中間点を通る中心軸と直交する直線(図6(b)の直線A-A')上の位置Hを示し、縦軸Tは各位置Hにおける温度を示し、図7(a)で示したグラフは、位置Hにおける温度分布である。Oは中心軸の位置、Bは遮蔽セル11の領域、そしてCはハニカム構造体1の径方向最外端を示す。また、図7(b)に示したように、ハニカム構造体1を流れるガス温度が急激に低下した場合、ガスが流れる貫通セル13の領域は低温化したガス流により冷却され、大きく温度が低下するが、ガスが流れない遮蔽セル11の領域では急には冷却されないので温度低下は少ない。

このように、遮蔽セル11の領域では、ガス温度の上下変動の影響を受け難いので、外壁3と貫通セル13の領域との温度差を緩和するので、加熱時にはハニカム構造体1の径方向内側から外側への熱の逃げを抑制する効果がある。

本発明における触媒体は、上述した本発明におけるハニカム構造体のセル内(隔壁表面)及び/又は隔壁内部の細孔内表面に触媒を担持してなるものである。これは、自動車排ガス等の内燃機関から排出される排ガス中に含まれる、HC、NO<sub>x</sub>、CO等の気状成分及び/又は炭素を核とした固形成分やSOF分の微粒子状物質を吸着又は吸収し排ガスを浄化するのに好適に使用される。

以下、本発明のハニカム構造体の製造方法について具体的に説明する。図1に

示すハニカム構造体を製造するには、まず、図 8 (a) に示すように、一般に行われるように、押出機 14 を使用した押出成形法により、隔壁によってハニカム形状に仕切られた、流体を流させる流路となる複数のセルからなるセル構造体 16 (セル構造部) を作製する。図 8 において、15 はセル構造体 16 の受け皿を示す。次に図 8 (b) に示すセル構造体 16 (セル構造部) の側面をテーパ状に加工して、図 8 (c) に示すように、セル構造体 16 (セル構造部) を円錐台状にする。これにより、円錐台の側面 (外周面) にセルの端面が配置されることになる。そして最後の外壁作製工程において、円錐台状のセル構造体 16 (セル構造部) の外周面に外壁をセメントコートすることにより、外周面側に配置されたセルの端面をセメントコート材により封止し、遮蔽セルを形成して、図 8 (d) に示すようなハニカム構造体 1 が作製される。外壁を形成すると同時にセルの端面の封止を行うため、セルの端面封止の工程を別に設ける必要がなく、効率的に生産することができる。尚、上記セル構造体 16 は、作製されたハニカム構造体 1 においてセル構造部 2 になる。

図 2 に示すハニカム構造体は、上記図 1 に示すハニカム構造体を製造する製造方法において、焼成後の側面加工を、セル構造体 (セル構造部) を中心軸方向に対して傾斜する円筒状に加工することにより製造することができる。

図 3 に示すハニカム構造体は、上記図 1 に示すハニカム構造体を製造する製造方法において、焼成後の側面加工を、セル構造体の外周面を凹凸が形成されるように加工することにより製造することができる。セル構造体の端部角部を面取り加工しておき、そこにセメントコートが覆い被さるようにコーティングすることでもよく、このような加工も凹凸の一つの形態である。

本発明のハニカム構造体の製造方法の他の実施の形態は、以下の通りである。図 9 (a) に示すように、まず、一般に行われる押出機 14 を使用した押出成形法により、隔壁によってハニカム形状に仕切られた、流体を流させる流路となる複数のセルからなるセル構造体 16 (セル構造部) を作製する。次に、図 9 (b) に示すように、乾燥工程において、セル構造体 16 の一方の中心軸方向端部を下にして、滑り難い台 17 の上に置く。その状態で乾燥させることにより、滑り難い台 17 に接する側の端部が、台 17 との摩擦により収縮し難くなり、他方の

端部の収縮より小さな収縮となるため、台 17 に接する側の端部の径が、他方の端部の径と比較して大きくなり、全体として、円錐台状となる。これにより、セルが径の小さい端部から径の大きい端部に向かって、径方向外側に傾斜するように配置される。更に、図 9 (c) に示すように、焼成工程においては、乾燥工程において径の大きくなった端部側を下にして、滑り難い台 17 の上に置く。その結果、台 17 に接する側の端部の径と他方の端部の径との差が更に大きな円錐台状となる。次に、図 9 (d) に示すように、外周加工工程において、円錐台状のセル構造体のテーパ状の外周面を円筒状に加工する。これにより、径方向外側に傾斜した、径方向外側付近に位置するセルの片側端面がセル構造体の外周面側に配置されるようになる。このとき加工の幅はハニカム構造体 1 の外径により、1 ~ 30 mm の範囲とすることが好ましい。最後に、図 9 (e) に示すように、外壁作製工程においては、セル構造体 16 (セル構造部) の外周面に外壁をセメントコートすることにより、外周面側に配置されたセルの端面を封止し、遮蔽セルを形成する。外壁を形成すると同時にセルの端面の封止を外周面のセメントコート材で行うため、セルの端面封止の工程を別に設ける必要がなく、効率的に生産することができる。尚、上記セル構造体 16 は、作製されたハニカム構造体 1 においてセル構造部 2 になる。

更に、本発明のハニカム構造体の製造方法の他の実施の形態は、以下の通りである。図 10 (a) に示すように、まず、一般に行われる押出機 14 を使用した押出成形法により、隔壁によってハニカム形状に仕切られた、流体を流させる流路となる複数のセルからなる軸の湾曲したセル構造体 16 (セル構造部) を作製する。次に、図 10 (b) に示すように、湾曲した状態を保持したまま、乾燥及び焼成を行う。次に、図 10 (c) に示すように、外周加工工程において、湾曲したセル構造体 16 (セル構造部) の外周面を円筒状に加工する。これにより、セル構造体の湾曲に伴って湾曲したセルのうち、セル構造体の径方向外側付近に位置するセルの片側又は両側端面及び／又は外周加工によりセルの軸方向中間部に形成された切欠部がセル構造体の外周面側に配置されるようになる。最後に、図 10 (d) に示すように、外壁作製工程においては、セル構造体 16 (セル構造部) の外周面に外壁をセメントコートすることにより、外周面側に配置された



セルの端面及び／又はセルの軸方向中間部を封止し、遮蔽セルを形成する。外壁を形成すると同時にセルの端面の封止を外周面のセメントコート材で行うため、セルの端面封止の工程を別に設ける必要がなく、効率的に生産することができる。尚、上記セル構造体 16 は、作製されたハニカム構造体 1 においてセル構造部 2 になる。

#### 産業上の利用可能性

上述したように、本発明のハニカム構造体によれば、セル構造部を加熱したときに、外壁への熱の逃げを抑制することができるため、運転開始からのセル構造部の温度上昇時間が短くなり、触媒を担持したときに短時間で触媒活性を高くすることができる。本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、外壁を形成すると同時にセルの端面の封止を行うため、セルの端面封止の工程を別に設ける必要がなく、効率的に生産することができる。本発明の触媒体によれば、セル構造部を加熱したときに、外壁への熱の逃げを抑制することができるため、運転開始からのセル構造部の温度上昇時間が短くなり、短時間で触媒活性を高くすることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 隔壁によってハニカム形状に仕切られた、流体を流す流路となる複数のセルからなるセル構造部と、前記セル構造部の外周面上に配設された外壁とを有するハニカム構造体であって、

前記セルのうち、前記セル構造部の最外周に位置する最外周セル及びそれから内部方向に位置する所定数のセル（外周セル）が、その少なくとも一方の中心軸方向の端部及び／又は中間部で、前記外壁の内周面によって封止されて、前記流体を流させない遮蔽セルを構成してなることを特徴とするハニカム構造体。

2. 前記遮蔽セルの、前記ハニカム構造体の径方向の厚みが、前記ハニカム構造体の外径の10%以下である請求項1に記載のハニカム構造体。

3. 前記セル構造部及び外壁が、セラミック材料から構成されてなる請求項1又は2に記載のハニカム構造体。

4. 前記セル構造部及び外壁が、金属材料から構成されてなる請求項1又は2に記載のハニカム構造体。

5. 前記セル構造部が吸着機能又は触媒機能を有する材料を含有してなる請求項1～3のいずれかに記載のハニカム構造体。

6. 前記外壁が耐熱性材料から構成されてなる請求項1～5のいずれかに記載のハニカム構造体。

7. 前記セルの中心軸方向両端部が交互に目封じされ、フィルタとして使用される請求項1～6のいずれかに記載のハニカム構造体。

8. 請求項1～7のいずれかに記載のハニカム構造体の、前記セル内及び／又は前記隔壁内部に触媒を担持してなることを特徴とする触媒体。

9. 前記触媒が、自動車排ガスを浄化する機能を有する請求項8に記載の触媒体。

10. 押出成形により、隔壁によってハニカム形状に仕切られた、流体を流させる流路となる複数のセルからなる円筒状のセル構造部を作製し、前記セル構造部を乾燥及び焼成する工程で、前記セル構造部の中心軸方向両端部のそれぞれの収縮率を異ならせることにより前記セル構造部を円錐台状にし、前記セル構造部の円錐台状の外周面を円筒状に加工し、円筒状に加工された外周面上に外壁を配

設することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

1 1. 押出成形により、隔壁によってハニカム形状に仕切られた、流体を流させる流路となる複数のセルからなる円筒状のセル構造部を作製し、前記セル構造部を乾燥及び焼成した後に、前記セル構造部の外周面を円錐台状に加工し、円錐台状に加工された外周面上に外壁を配設することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

1 2. 押出成形により、隔壁によってハニカム形状に仕切られた、流体を流させる流路となる複数のセルからなるセル構造部を作製し、前記セル構造部を乾燥及び焼成した後に、前記セル構造部の外周面を、前記セル構造部の中心軸方向に対して傾斜する円筒状に加工し、傾斜する円筒状に加工された外周面上に外壁を配設することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

1 3. 押出成形により、隔壁によってハニカム形状に仕切られた、流体を流させる流路となる複数のセルからなるセル構造部を作製し、前記セル構造部を乾燥及び焼成した後に、前記セル構造部の外周面を、凹凸が形成されるように加工し、凹凸が形成されるように加工された外周面上に外壁を配設することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

1 4. 押出成形により、隔壁によってハニカム形状に仕切られた、流体を流させる流路となる複数のセルからなる軸の湾曲したセル構造部を作製し、前記セル構造部を乾燥及び焼成した後に、前記セル構造部の外周面を円筒状に加工し、円筒状に加工された外周面上に外壁を配設することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。



2/10

図 3

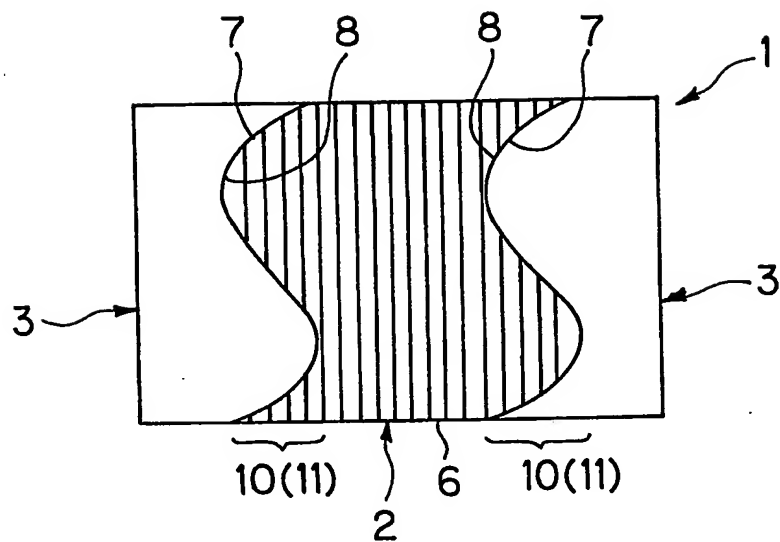
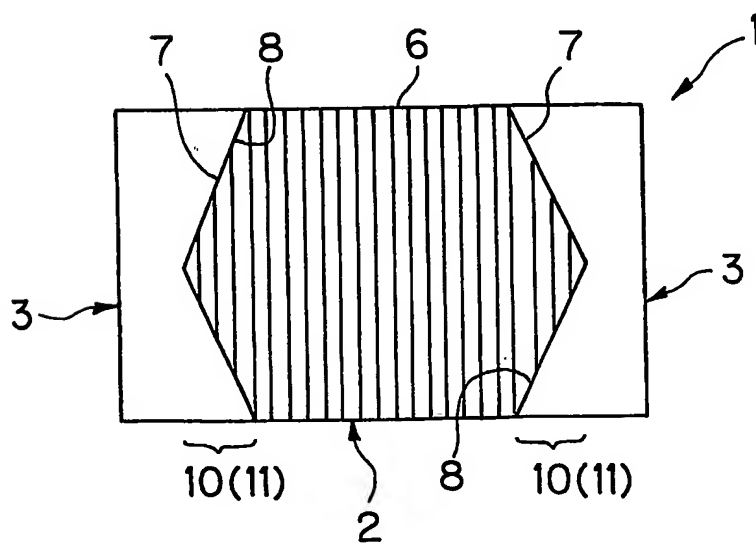
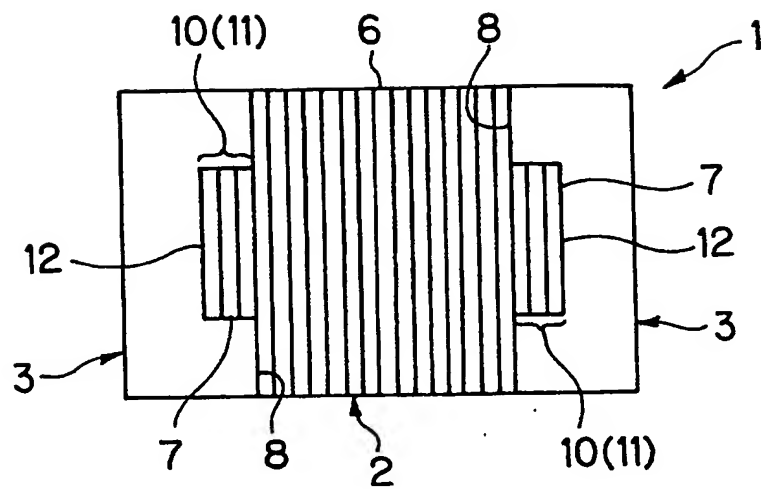


図 4



3/10

図 5



4/10

図6(a)

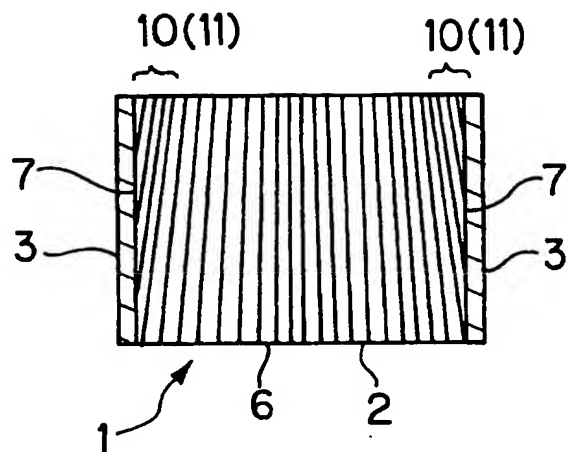
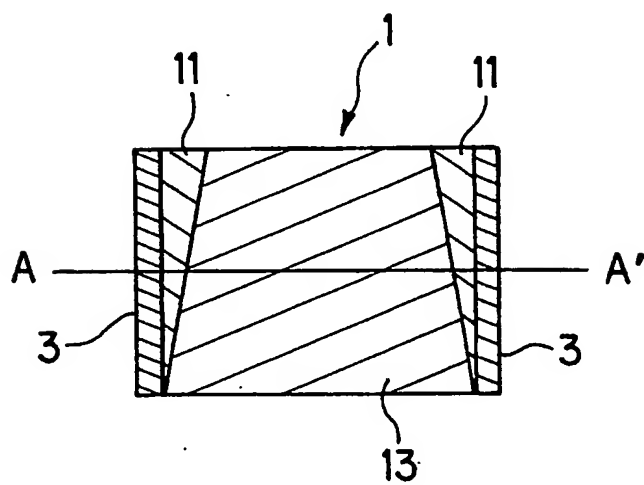


図6(b)



5/10

図7(a)

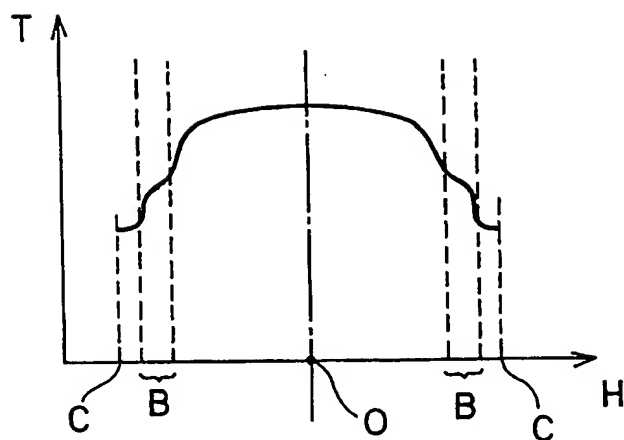
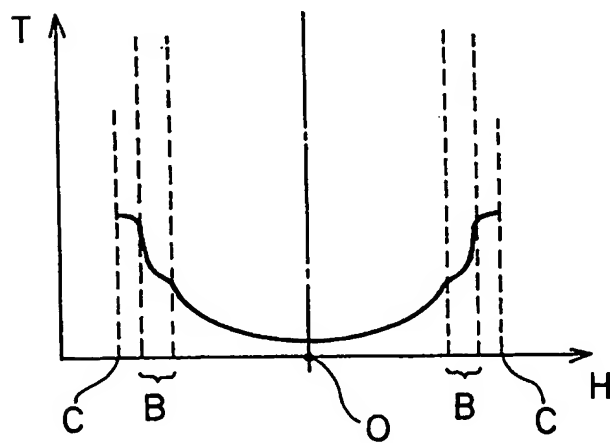


図7(b)





6/10

図8(a)

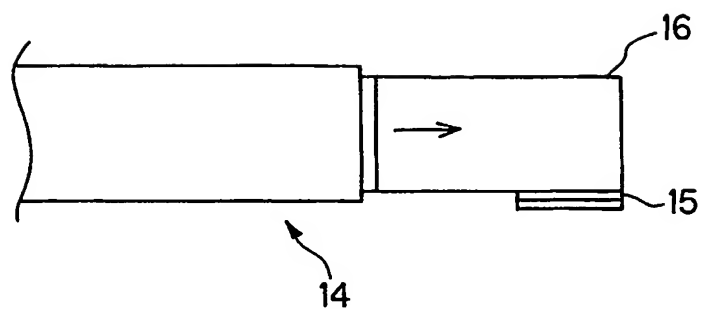


図8(b)

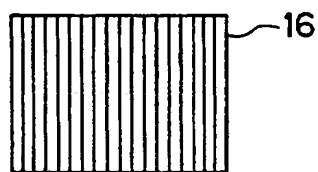


図8(c)

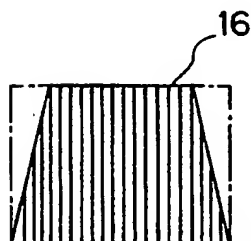


図8(d)

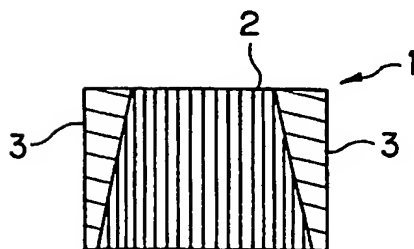


図9(a)

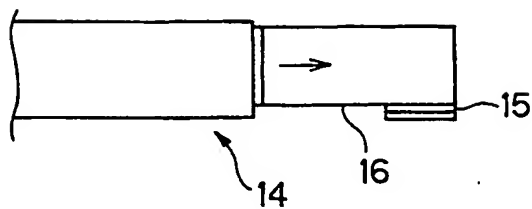


図9(b)

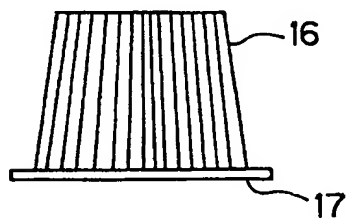


図9(c)

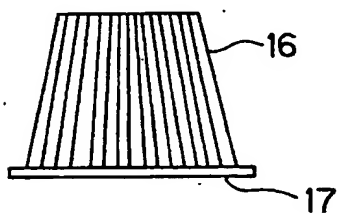


図9(d)

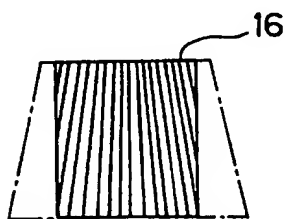


図9(e)

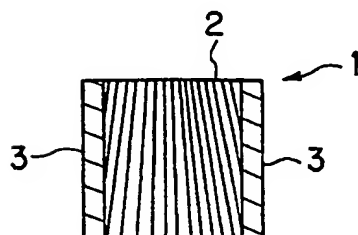


図10(a)

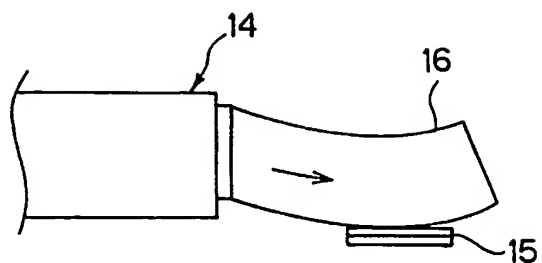


図10(b)

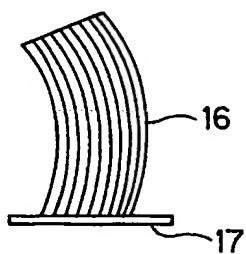


図10(c)

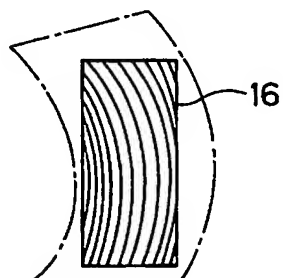
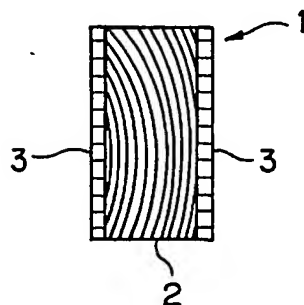


図10(d)





10 / 10

図12(a)

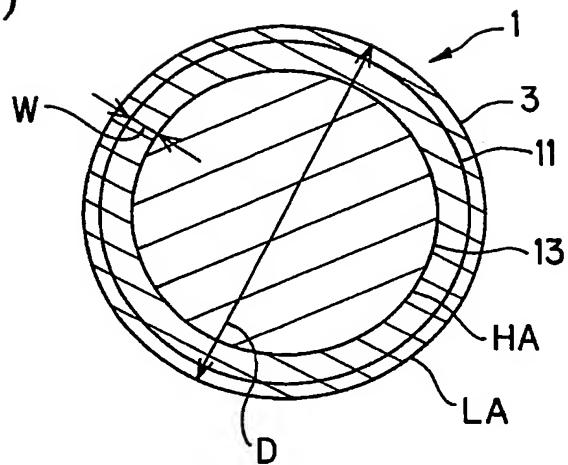
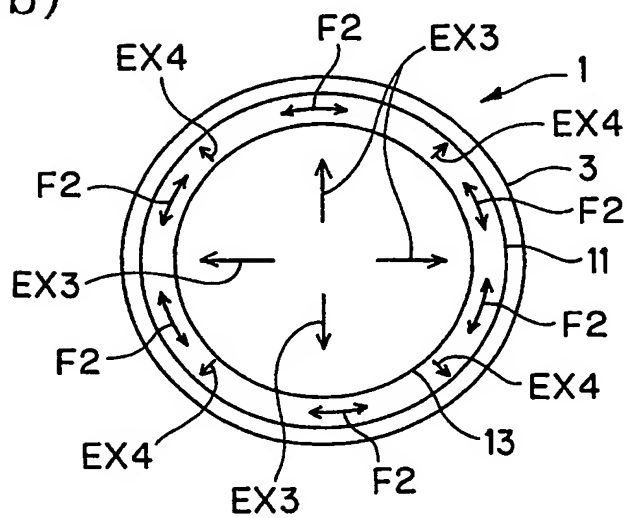


図12(b)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01504

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J35/04, F01N3/02, 3/28, B01D53/36, 39/14, 39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J35/04, F01N3/02, 3/28, B01D53/36, 39/14, 39/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 198069/1987 (Laid-open No. 101639/1989) (Toyota Motor Corp.), 07 July, 1989 (07.07.89), Claims; examples; Figs. 1, 2 (Family: none)	1, 2, 4-6, 8, 9 3, 7 10-14
X Y A	WO 00/48775 A (Corning Inc.), 24 August, 2000 (24.08.00), Claims; examples; Fig. 8 & JP 2002-537203 A	1, 2, 6 3, 7 10-14
Y	JP 4-358541 A (Toyota Motor Corp.), 11 December, 1992 (11.12.92), Claims; examples (Family: none)	3, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
31 March, 2003 (31.03.03)

Date of mailing of the international search report  
15 April, 2003 (15.04.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/01504

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58-43238 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 12 March, 1983 (12.03.83), Claims; examples; drawings (Family: none)	1-14

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> B01J35/04、F01N3/02、3/28  
B01D53/36、39/14、39/20

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> B01J35/04、F01N3/02、3/28  
B01D53/36、39/14、39/20

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	日本国実用新案登録出願 62-198069号 (日本国実用新案登録出願公開 1-101639号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録したマイクロフィルム (トヨタ自動車株式会社) 1989.07.07、請求の範囲、実施例、図1、2 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6, 8, 9 3, 7 10-14
X Y A	WO 00/48775 A (コーニングインコーポレイテッド) 2000.08.24 請求の範囲、実施例、図8 & JP 2002-537203 A	1, 2, 6 3, 7 10-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.03.03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 雅博

印

4G

8516

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 4-358541 A (トヨタ自動車株式会社) 1992. 12. 11、特許請求の 範囲、実施例 (ファミリーなし)	3, 7
A	JP 58-43238 A (日本特殊陶業株式会社) 1983. 03. 12、特許請求の 範囲、実施例、図 (ファミリーなし)	1-14